

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-52647

⑫ Int. Cl. 4
D 02 J 1/22
B 29 C 55/00
D 01 F 6/04
// B 29 L 7:00

識別記号

庁内整理番号
6613-4L
6653-4F
6791-4L
4F

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ゲルファイバー又はゲルフィルム延伸方法

⑮ 特 願 昭58-160171

⑯ 出 願 昭58(1983)8月30日

⑰ 発 明 者 川 口 時 夫 大津市堅田2丁目1番3号
⑱ 発 明 者 南 利 昇 佑 大津市堅田2丁目1番D-301号
⑲ 発 明 者 安 田 浩 大津市北大路3丁目9番2号
⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
㉑ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

ゲルファイバー又はゲルフィルム延伸方法

2. 特許請求の範囲

(1) 合成高分子重合体の溶解成形によつて製造される溶剤含有又は溶剤非含有のゲルファイバー又はゲルフィルムを延伸工程に付すに当たり、該延伸工程に供されるゲルファイバー又はゲルフィルムに、溶剤を付与しながら延伸を行なうことを特徴とするゲルファイバー又はゲルフィルム延伸方法。

(2) ゲルファイバー又はゲルフィルムが、重量平均分子量が少なくとも 1×10^6 以上の超高分子量ポリエチレンよりなる特許請求の範囲第1項に記載のゲルファイバー又はゲルフィルムの延伸方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高分子ポリマーを溶液紡糸又は溶液押出成形して得られたゲルファイバー又はゲルフィルムを延伸する方法に関するものである。

合を代表的に取り上げて説明するが、ゲルフィルムの場合を排除する趣旨ではなく、フィルムに適した手段によつて同様に本発明を実施すればよい。

巨大分子量を有する合成高分子重合体を素材として例えば繊維を製造しようとするれば、まず第1に従来の汎用法である溶液紡糸法を採用することが検討されるが、前記素材の性状によつては、常法によつて加熱していく過程において融解の始まる前に熱分解乃至熱変色を起こして所期の目的を達成することができないことがある。例えばポリビニルアルコールやポリアクリロニトリルの様な合成重合体は実質的に純粋な重合体として融解紡糸することはできないとされているし、またポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンの様な超高分子量物質では実質的な分解を伴わずに融解紡糸することは技術的に不可能とされている。

この様な状況に対し適当な溶剤の助けによつて上記分解等を伴わずに紡糸を行なうという技術が

当該発明によれば超高分子重合体が溶剤に溶解されて液状での処理が可能となる結果、高分子重合体の分解温度より十分低い温度での紡糸操作を行なうことができる様になった。上記公開公報の開示によると、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシド等）、ポリアミド（各種タイプのナイロン）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）、アクリルポリマー（ポリアクリロニトリル等）、ビニルポリマー（ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオライト等）等が紡糸の対象となるが、例えばポリオレフィン類を例にとつて説明すると、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリン、デカリン等が好適溶剤として採用され得る。更に具体例を挙げて説明すると、分子量が例えば150~300万に及ぶ超高分子量のポリエチレンやポリプロピレンのデカリン溶液を130~140℃で紡糸して空冷又は液冷することにより、外見がゲル状で大量（例えば97~98%）のデ

(3)

路となつていた。

本発明はこの様な状況に着目してなされたものであつて熱延伸速度の向上を目的として新規な熱延伸法を探索した。

本発明はこれらの経緯を辿つて完成されたものであり、合成高分子重合体の溶解成形によつて製造される溶剤含有又は溶剤非含有のゲルフアイバー又はゲルフィルムを延伸工程に付すに当たり、該延伸工程に供されるゲルフアイバー又はゲルフィルムに、溶剤を付与しながら延伸を行なう点に本発明の要旨が存在する。

本発明に用いるゲルフアイバーは、選択された溶剤に、繊維に転化される合成重合体を溶解した可紡性原料液を紡糸することによつて得られる。

溶剤の選択に當つては次の基本的要件を満たすものを選ぶ必要がある。即ち該溶剤は超高分子量ポリマーの加工を助けるために単一の低分子量化合物または低分子量化合物の混合物が用いられ、この化合物は高温下で超高分子量ポリマーを溶解状態にするものを選択せねばならない。しか

カリンを含有するフィラメントが得られるが、いったん巻取り更に解捻して熱延伸すると、分子配向が形成されると共にデカリンが蒸発され極めて高強度のフィラメントが製造される。そして上記フィラメントを一般にゲルフアイバーと称しており、高強力・高弾性率・高タフネスという特性を有するが故に当分野では極めて大きな期待が寄せられている。

ところで上記溶解紡糸法によつて得られるゲルフアイバーは紡糸工程での冷却によつてゲル化し、原糸としてボビンに巻取られたリトゥ缶内に集積保存されるのが一般的である。或は別途提出した特許願の添付明細書に示した如く吐出後ただちに熱延伸してから原糸としてボビンに巻取つたりリトゥ缶内に収納して保存や運搬に供されている。従つて原糸を構成する溶剤が保存や運搬中に脱離してゲル状原糸のゲル化が一層進行し、熱延伸の速度を低めに押えておかなければ延伸中の糸切れ事故が多発するという恐れがあつた。その為原糸の延伸速度はどうしても低めになり生産性向上の障

(4)

しながらこの溶解温度は超高分子量ポリマーの分解温度より低くなくてはならない。従つて低温度、例えば室温ではこの低分子量化合物またはこれらの混合物は超高分子量ポリマーに対して非溶剤であらねばならない。

かかる基本的要件を満たす溶剤であれば何でも良く特に限定されるものではない。

ゲルフアイバーの製糸に際し、目的とする高強力・高弾性率繊維を得るためには繊維に転化される合成重合体としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリビニルアルコールがあり、これらの超高分子量重合体等が挙げられるがもちろんこれらに限定されるものではない。

前記する超高分子量重合体の中で、特に重量平均分子量が 1×10^6 以上、好ましくは、 1×10^6 以上の超高分子量ポリエチレンを、繊維転化用の合成重合体として使用し、本発明を実施することによつて極めて高強力・高弾性率繊維が得られることが本発明者らによつて判明している。

溶剤紡糸法から得られるゲルファイバーは一般的なスクリーン型押出機を備えた溶融紡糸装置を用いた溶融紡糸法や公知の乾式紡糸法で容易に製造することができる。溶剤を含むゲルファイバーとは前記紡糸法で得られるゲルファイバーを、例えば水浴に通すか又は空気等の媒体を吹き付けて冷却し紡糸筒に通すことによつて得ることができる。一方溶剤を含まないゲルファイバー〔湿ゲルの固体マトリックスに対応して湿ゲル中の液体をガス（例えば窒素又は空気等の不活性ガス）にて置換した固体マトリックスを意味するもので「キセロゲル」と称する〕は溶剤紡糸法で得たゲルファイバーに高温の空気を吹きつけて該ゲルファイバーから溶剤を除去する方法やゲルファイバーに吸収される溶剤以外の低沸点溶剤を用いて溶剤置換を行なつて溶剤を除去する方法等により容易に製造することができる。又多段熱延伸を行なう場合はその後半部の延伸糸を「溶剤を含まないか又はわずかしかな含まないゲルファイバー」とみなすことができる。

(7)

管状通路内を通過させる方式やオープン方式)、夫々に適合しやすい溶剤付与技術を選択することが望まれる。又熱延伸は1段で完了するよりも多段に分けて行なうことが推奨され、これによつて引張強度や初期弾性率をより高くしていくことができる。即ち本発明者等の別途研究によれば、2段以上の多段延伸を行なうことによつて、例えばポリエチレンゲルファイバーの場合、引張強度が約40 g/d以上、初期弾性率が1200 g/d以上となることが分かっている。又同じく別途研究によれば、延伸ゾーン入口温度を、供給ファイバーの溶解点(A)よりも高く、該供給ファイバーの融点(B)より低い温度とし、延伸ゾーン出口温度を、該供給ファイバーの融点(C)よりも高く、延伸後ファイバーの融点(D)よりも低い温度とした延伸ゾーンを配置すれば変形過程で形成される高強度化のための極限構造の1つとされているのびきり鎖構造に近づけることができ、高強度高弾性率繊維を得ることができる旨確認されている。これに対し

そして本発明の要旨は、溶剤含有型、溶剤非含有型の如何を問わず任意の溶剤を、延伸工程に供給される原糸（多段延伸における2段目以後の延伸においては延伸糸）に付与しながら該延伸を行なう点にある。尚溶剤含有型の場合は、該溶剤と同一又は類似溶剤を付与することが推奨される。そして溶剤を付与する方法としては、例えば熱板延伸の場合該熱板に設けたガイドスリットの入口側に、該スリット表面から或はスリット底面から溶剤を供給し該スリットに添いながら導入されてくる原糸等に溶剤を付与する方式（所謂ガイド・オイリング方式）、熱板の入口側に該熱板と離して設けた溶剤半浸漬型回転式紡布ローラの周面に沿つて原糸等を導入しこれに溶剤を付与する方式（所謂ローラ・オイリング方式）等が例示される。但し例示された方式は代表例に過ぎず他の溶剤付与手段が採用され得ることは言うまでもない。又熱延伸法における熱媒体として、上記固体（熱板）以外に気体や液体を利用する場合があり、媒体の種類に応じて熱延伸方式自体も変わるので（例えば

(8)

ックになり易く不安定な現象を起こし高強度、高弾性率繊維を得ることができなくなる。即ち、延伸に供給するゲルファイバーの溶解点と融点との間の温度で延伸すると安定な延伸はできるが、鋭いネックになり易く、変形過程でのびきり鎖構造に近づけることが困難であり、高強度、高弾性率繊維が得られない。また、該ゲルファイバーの溶解点以下で延伸を行なう場合は、“白化現象”を起こし、延伸ゾーンの全域が供給ファイバーの融点以上で延伸を行なう場合は断糸により高強度、高弾性率繊維が得られない。この様な温度勾配下で延伸することで少なくとも40倍以上という超高倍率延伸が可能となり、よりいつそののびきり鎖構造に近づけることが可能となる。従つて多段延伸法を採用し且つ上記温度勾配条件を守れば、高強度ゲルファイバーを高倍率延伸で得ることが可能となる。

第1図は本発明の実施に好適な多段延伸方法の概要図であつて、(1)の場合は、供給ファイバーを

ルファイバー製造用の適宜溶剤を付与し、加熱体6,7で入口温度より出口温度が高くなるよう所望の温度勾配にコントロール可能な第1延伸ゾーンを通過せしめて延伸ローラ4により1段延伸をし、引き続いて1段目と同様にして溶剤付与装置8でグルファイバー製造用の適宜溶剤を付与した後、加熱体6,7で入口温度より出口温度が高くなるよう所望の温度勾配にコントロール可能な第2延伸ゾーンを通過せしめ、延伸ローラ5により2段目の延伸を行なう連続多段延伸方法の概要図を示し、(b)の場合は、前記連続多段延伸方法の1段目延伸と同様に供給ファイバーを供給ローラ3より供給し、溶剤付与装置8でグルファイバー製造用の適宜溶剤を付与し、加熱体6,7で入口温度より出口温度が高くなるよう所望の温度勾配にコントロール可能な延伸ゾーンを通過せしめて、延伸ローラ4により延伸し、一旦延伸糸を巻き取つた後、該延伸糸を再び所望の温度勾配を付与した同延伸ゾーンにくり返し供給して延伸を行なう非連続多段延伸方法の概要図である。尚加熱体6及び7は2以

00

にホモミキサーで均一分散し、ポリエチレンの量が3wt%になる様に調整し、球晶ゲルの均一分散液を得た。該均一分散液を普通のスクリー型押出機を備えた溶融紡糸装置のエクストルーダーホッパーへ常温で供給し溶融紡糸した。紡糸温度は156℃で溶液の吐出量は20g/min、紡糸口金は孔径0.8mm、孔長8mm、孔数18を使用した。吐出した溶解液を室温に保持した空気流に通して冷却し、溶剤を含んだグルファイバーを作った。

前記の如くして得られたグルファイバー及び該グルファイバーの延伸後ファイバーを、第1図(c)に示す延伸方法により、第1表に示す延伸条件で実験№1～15まで種々延伸を行なった。得られた各延伸糸の物性値及び操業性の評価結果を第1表に示す。

実験№1、2、5、6、9、10はグルファイバーを直接延伸した場合で1段延伸の例を示す。実験№3、4、7、8、11、12、13は前記1段延伸のファイバーを非連続で延伸した場合で

上に区分されたものに限られるのではなく、1体のもので延伸ゾーン入口から出口に至る範囲に任意の温度勾配が付けられるものであつてももちろん良い。

本発明は以上述べた様に構成されているので延伸速度を高めることが可能となり、グルファイバー又はゲルフィルム製造の生産性を大幅に向上させることが可能となつた。

以下本発明を実施例により詳述するが、本発明はもとより、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

重量平均分子量が 1×10^6 の超高分子量ポリエチレンを160℃でデカリンに溶解し、3wt%の溶解液を得た。

この溶解液を60℃まで徐冷却し、60℃から常温まで急冷してゲル状物を得た。このゲル状物からフィルム状及び強固な大形ゲル状物を取り除いた後、ホモミキサーで球晶ゲルを単離させ、一旦溶媒と球晶ゲルとを分別した後、再度デカリン中

02

実験№13で2段延伸後のファイバーを非連続で延伸した場合で3段延伸の例を示す。各延伸において溶剤を付与した場合と溶剤を全く付与しないで延伸した場合について実験を行なった。なお、実験№14及び15の場合、延伸に供する線維内部にはも早グルファイバーに吸収されていたデカリンは全く含まれていなかった。これらの結果、溶剤付与有りの例では延伸速度を5m～6m/分にも高めることができていたが、溶剤付与無しの例では延伸速度をせいぜい4m/分で行なうことができたに過ぎず、その差は無視できないものがある。尚延伸温度勾配に関する前記条件を満足しない実験№1、5、9では、該条件を満足したものと比較して引張強度、初期弾性率が劣り、さらに操業性が良くない結果を示した。又、本発明において延伸ゾーン通過が1段の場合、即ち実験№2、6、10と比較して、非連続で2段延伸を行つた実験№3、4、7、8、11、12、13の場合は引張強度、初期弾性率は増加する傾向にあり、さら

操業性は良好で引張強度が 50.1 g/d 、初期弾性率が 1750.4 g/d と本例での最高値を示している。

(以下余自山所理元)

第 1 表

実験 No	延伸ゾーン 温度(℃)		トータル 延伸 倍率 (倍)	溶剤付 与の有無	延 伸 速 度 (m/分)	供給ファイバー D・S・C(℃)		延伸後ファイバー D・S・C(℃)		延伸糸物性		延 伸 採 集 性
	入口	出口				溶解点	融 点	溶解点	融 点	引張強度 (g/d)	初 期 弾性率 (g/d)	
1	80	130	22.5	有(デカリン)	6.0	98	128	102	133	18.5	460.0	△
2	110	"	"	"(")	"	"	"	104	138	25.5	760.3	◎
3	115	140	33.8	"(")	5.0	104	138	106	142	33.6	1110.5	◎
4	"	"	"	無	4.0	"	"	"	"	31.0	1005.6	○
5	115	110	23.8	有(デカリン)	6.0	98	128	103	135	19.0	500.0	△
6	"	130	25.3	"(")	"	"	"	105	139	29.3	866.1	◎
7	125	143	37.9	"(")	5.0	105	139	108	145	36.5	1210.9	◎
8	"	"	"	無	4.0	"	"	"	"	35.1	1120.4	○
9	"	100	32.5	有(デカリン)	5.0	98	128	104	138	19.5	510.7	△
10	"	140	28.1	"(")	6.0	"	"	109	143	30.0	950.1	◎
11	130	145	47.8	"(")	5.0	109	143	111	146	44.7	1542.6	◎
12	"	"	"	無	4.0	"	"	"	"	40.8	1327.5	○
13	135	"	50.6	有(デカリン)	5.0	"	"	112	146	46.2	1614.8	◎
14	"	147	52.6	有(デカリン)	"	112	146	117	148	50.1	1750.4	◎
15	"	"	"	無	4.0	"	"	"	"	46.4	1481.9	○

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる延伸方法の概要図である。

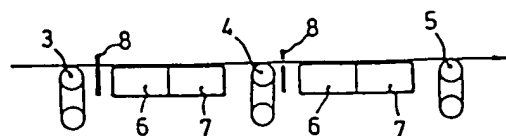
- 1…供給ファイバー
- 2…延伸後ファイバー
- 3…供給ローラー
- 4,5…延伸ローラー
- 6,7…加熱体
- 8…溶剤付与装置

出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 植木久



第1図(4)



第1図(α)

